

2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-49319

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 2 月 22 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 57/04	L M K	7242-4 J		
33/04	L J G	7921-4 J		
C 0 9 K 3/18	1 0 2	8318-4 H		
	1 0 3	8318-4 H		
D 0 6 M 15/277				

審査請求 有 請求項の数 9 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-180249

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 5 月 29 日

(71) 出願人 000113148

ヘキスト合成株式会社

東京都港区赤坂 4 丁目 10 番 33 号

(72) 発明者 深沢 裕二

静岡県小笠郡大東町千浜 3330 番地 ヘキス

ト合成株式会社静岡研究所内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 秀夫

(54) 【発明の名称】 含フッ素系水性撥水撥油組成物

(57) 【要約】

【目的】 被処理物に対する定着性が良好で撥水性と撥油性に優れている含フッ素系水性組成物を提供する。

【構成】 パーフルオロアルキルアクリレート単量体とカルボキシル基を有する単量体と水酸基を有する単量体とモノエチレン性単量体とを特定の割合で共重合した重合体水性エマルジョンと、ポリアリルアミン塩等のカチオン性水溶性高分子とからなる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a) 炭素数6~12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体、 2~40mol%

(b) 上記(a)と共重合可能なカルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体、 0.1~15mol%

(c) 上記(a)、(b)と共重合可能なヒドロキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体、 0~25mol%

(d) 上記(a)、(b)、(c)と共重合可能な上記以外の α 、 β -エチレン性不飽和単量体、 97.9~45mol%

からなる単量体組成物を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させ、分散粒子の粒径を0.3 μ m以下の微粒となしからラジカル重合して得られた含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンと、

(B) カチオン性水溶性高分子化合物と、からなる含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項2】 請求項1に記載された含フッ素系水性撥水撥油組成物が、(A)成分と(B)成分の混合物である含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項3】 請求項1に記載された含フッ素系水性撥水撥油組成物が、(A)成分からなる組成物と、(B)成分からなる二液型含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項4】 (B)のカチオン性水溶性高分子化合物がポリアリルアミン塩である請求項1ないし3のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項5】 (A)の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン(固形分換算)100重量部に対して(B)のカチオン性水溶性高分子化合物水溶液(固形分換算)0.5~10重量部である請求項1ないし4のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項6】 単量体組成物を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させた後、超音波照射又は高圧ホモジナイザー処理により分散粒子の粒径を0.3 μ m以下とする請求項1ないし5のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項7】 (a)の単量体数6~12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体が β -(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレートである請求項1ないし6のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項8】 (b)のカルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体が(メタ)アクリル酸である請求項1ないし7のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

【請求項9】 (A)の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの含フッ素アクリル系共重合体の粒径が

2

0.05 μ m~0.3 μ mである請求項1ないし8のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、繊維への定着性に優れ、しかも安定な含フッ素系水性撥水撥油組成物に関する。特に安定で微粒子状の含フッ素アクリル系(メタ)アクリル系およびアクリル系を併せてアクリル系と略記する)共重合体水性エマルジョンとカチオン性水溶性高分子化合物からなる含フッ素系水性撥水撥油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素を含有する樹脂は、撥水撥油性を示すこと、耐熱耐薬品性に優れている等の理由から、繊維加工剤、接着剤、紙加工剤等に利用されてきた。特に含フッ素共重合体が水分散されたエマルジョンは取扱いが容易であり、毒性のある溶剤を含まないことより繊維への撥水撥油剤として注目されている。

【0003】本発明者も先に特願平3-264266号「含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法及びその組成物」の発明を特許出願した。前述の「含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン」は、塗料や紙コーティング剤などの様に塗布し乾燥して皮膜を形成すると良好な撥水撥油性を示したが、繊維製品を上記の共重合体水性エマルジョンを含有する処理液で処理しても充分な撥水撥油性が得られなかった。皮膜を形成すれば良好な撥水撥油性を示す前述の「含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン」が、繊維製品には充分な撥水撥油性を示さない原因の一つとして繊維への定着性が充分ではなかったことがあげられる。

【0004】この他「含フッ素系水性撥水撥油組成物」としては、特開平3-243685号に改良された撥水撥油剤として「含フッ素共重合体が水分散されてなるエマルジョンのゼータ電位が+50mV以上である含フッ素系水性撥水撥油剤組成物。」の発明が記載されている。ゼータ電位を+50mV以上とする手段としては「エマルジョン中に、水に対する溶解性の低いカチオン性界面活性剤を含有する」手段と「含フッ素共重合体を構成する、共重合可能な重合性化合物が、カチオン性側鎖を有するものとする」手段とが記載されている。しかしながら、カチオン性界面活性剤は毒性が強いという問題があり、またカチオン性側鎖を導入すると経時安定性が悪化する欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は先に出願した、特願平3-264266号発明によって得られた特殊な微粒子状の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを繊維の撥水撥油剤として使用するために、定着性を向上させることを検討した。なおカチオン性界面活

3

性剤は、本発明で用いる含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンに用いても効果はなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、繊維への定着性に優れ、しかも安定な含フッ素系水性撥水撥油組成物について鋭意研究を重ねた結果、カチオン性水溶性高分子化合物を併用すると組成物が、安定であり、しかも繊維への定着性が著しく向上し繊維に優れた撥水撥油性を付与することを見出した。

【0007】本発明は、

「(1) (A) (a) 炭素数6~12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体、2~40mol%

(b) 上記(a)と共重合可能なカルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体、0.1~15mol%

(c) 上記(a)、(b)と共重合可能なヒドロキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体、0~25mol%

(d) 上記(a)、(b)、(c)と共重合可能な上記以外の α 、 β -エチレン性不飽和単量体、97.9~45mol%

からなる単量体組成物を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させ、分散粒子の粒径を0.3 μ m以下の微粒となしてからラジカル重合して得られた含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンと、

(B) カチオン性水溶性高分子化合物と、からなる含フッ素系水性撥水撥油組成物

(2) 1項に記載された含フッ素系水性撥水撥油組成物が、(A)成分と(B)成分の混合物である含フッ素系水性撥水撥油組成物

(3) 1項に記載された含フッ素系水性撥水撥油組成物が、(A)成分からなる組成物と、(B)成分からなる二液型含フッ素系水性撥水撥油組成物

(4) (B)のカチオン性水溶性高分子化合物がポリアリルアミン塩である1項ないし3項のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

(5) (A)の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン(固形分換算)100重量部に対して(B)のカチオン性水溶性高分子化合物水溶液(固形分換算)0.5~10重量部である1項ないし4項のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

(6) 単量体組成物を界面活性剤を用いて水中に乳化分散させた後、超音波照射又は高圧ホモジナイザー処理により分散粒子の粒径を0.3 μ m以下とする1項ないし5項のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

(7) (a)の単素数6~12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体が β -(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレートである

4

1項ないし6項のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

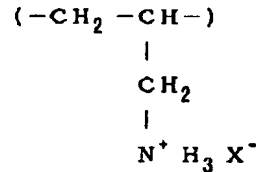
(8) (b)のカルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体が(メタ)アクリル酸である1項ないし7項のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物

(9) (A)の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの含フッ素アクリル系共重合体の粒径が0.05 μ m~0.3 μ mである1項ないし8項のいずれか1項に記載された、含フッ素系水性撥水撥油組成物」に関する。

(A)成分のフルオロアルキル基を含有する樹脂水性エマルジョンの製造方法の一例として特願平3-264266号「含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの製造方法及びその組成物」に記載の方法が使用出来る。(B)成分のカチオン性水溶性高分子化合物としては、ポリアリルアミン系、ポリエチレンジアミン系、ポリビニルアミン系、ポリアミノアルキル(メタ)アクリレート系、などである。特に、ポリアリルアミン塩が好ましい。ポリアリルアミン塩は

【0008】

【化1】

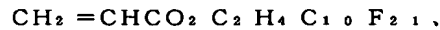
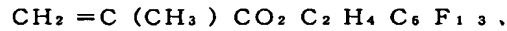
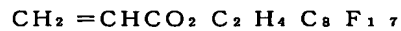


【0009】の繰り返し単位構造をもつ重合体で、アリルアミン塩をラジカル重合することによって得られる。

【0010】

【作用】本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物は、前述の(A)成分の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンと前述(B)成分のカチオン性水溶性高分子化合物とからなるものである。

【0011】本発明に用いられる(A)炭素数6~12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体としては、例えば



などが挙げられる。特に、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_8\text{F}_{17}$ (β -(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート)が好ましい。

【0012】炭素数6~12のアルキル基を有するパー

5

フルオロアルキルアクリレート系単量体の使用量は、2～40mol%であり、好ましくは5～20mol%である。2mol%未満では、パーフルオロアルキル基の効果がなく、撥水性が得られない。また、40mol%を越えると、フッ素系界面活性剤を多量に用いないと、粒子径の細かいブレエマルジョンを作成できなくなり、この様にして得たエマルジョンは耐水性が悪く、発泡し易いエマルジョンとなって好ましくない、などの欠点がある。

【0013】本発明に用いられる炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート系単量体と共重合可能なカルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸ハーフエステル、フマル酸、フマル酸ハーフエステル、イタコン酸ハーフエステル等が挙げられる。カルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体を使用することにより、乳化重合が安定に行われるばかりでなく、パーフルオロアルキル基の効果もより発揮され優れた撥水性が得られる。

【0014】(B)カルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体の使用量は、0.1～15mol%であり、好ましくは2.5～10mol%である。0.1mol%未満では、得られたエマルジョンの安定性が不十分であり、塗料化したり、保存中にゲル化物が発生するので好ましくない。また、15mol%を越えると、皮膜の耐水性が低下する、などの欠点がある。

【0015】(C)本発明に用いられる前記(A)炭素数6～12のアルキル基を有するパーフルオロアルキルアクリレート単量体と(B)カルボキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体と共重合可能なヒドロキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -アクリロイルオキシエチルフタレート、1,4-ブチレンジグリコールモノアクリレート、ヒドロキスチレン、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートなどが挙げられる。

【0016】特殊な単量体として例えばアセトアセトキシエチルメタクリレート、アセトアセトキシエチルアクリレートの様な互換異性体は、そのエノール型でもケト型でも使用出来る。ヒドロキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体は、特に使用しなくてもよいが、ヒドロキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体を使用するとより撥水性が向上し、とくに硬化反応化合物を併用した組成物においてヒドロキシル基が反応基となり、硬化反応が充分に行われる。

6

【0017】ヒドロキシル基を有する α 、 β -エチレン性不飽和単量体の使用量は、0～25mol%であり、好ましくは5～15mol%である。25mol%を越えると、硬化後の皮膜がもろくなり好ましくない。

【0018】本発明に用いられる前記(A)、(B)、(C)単量体と共重合可能な前記以外の α 、 β -エチレン性不飽和単量体としては、酢酸ビニル、酪酸ビニル、プロピオン酸ビニル、 α -位で分岐したカルボン酸のビニルエステル、などのビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、n-ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、n-ステアリルアクリレートなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、n-ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、n-ステアリルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル；マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチルなどの不飽和酸エステル；スチレン、アクリロニトリル；などが挙げられる。

【0019】また、これらの単量体の一部を官能性または架橋性単量体に置き換えて使用することもできる。官能性または架橋性単量体としては、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、グリシジルメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリルオキシエタンなどが挙げられる。また、1,4-ジビニルパーフルオロn-ブタン、1,6-ジビニルパーフルオロn-ヘキサンなどのフッ素含有ジビニル化合物を架橋剤に用いることもできる。

【0020】(A)、(B)、(C)単量体と共重合可能な前記以外の α 、 β -エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体全量より(A)、(B)、(C)単量体の使用量を除いた残りの量であり、97.9～45mol%の範囲である。本発明により含フッ素アクリル系共重合体を溶剤を使用せず、水系で直接に水性エマルジョンの製造することが可能となった。カチオン性水溶性高分子化合物の添加量は使用する種類によっても異なるが含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン(固形分換算)100重量部に対して、固形分換算で0.5～10重量部であり、好ましくは1.5～5重量部ある。0.5重量部以下では、繊維への定着性が充分でなく、撥水撥油性が充分に得られない。また、10重量部以上では、撥水撥油組成物の安定性が低下し、しかも、多重のカチオン性高分子化合物によって撥水撥油性が低下するため好ましくない。(B)成分のカチオン性高分子化合物は予め含フッ素水性組成物に配合して一液型としてもよく、使用時に混合する二液型としてもよい。更に両者を混合せず繊維をそれぞれの液で別々に処理することも出来る。

【0021】本発明の含フッ素系水性撥水撥油組成物は、安定性に優れ、しかも繊維への定着性が良く、繊維

8

10

20

40

1. 5 g

18. 5 g

19. 0 g

【0025】

製造例 1

30

40

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素ガス導入管を備えた反応器を55℃に昇温させた後、上記の超音波照射を行なった単量体ブレエマルジョンの20%を仕込み、触媒溶液の10%及び還元剤溶液の10%を加えた。10分間後にさらに触媒溶液の10%と還元剤溶液10%を追加してから単量体ブレエマルジョンを約3時間かけて、滴下ロートより連続的に滴下した。この間、反応器内の温度は55~60℃に保持し、又触媒溶液の60%と還元剤溶液の60%を15分ごとに分割して加えた。滴下終了後、残りの触媒溶液と還元剤溶液を加え1時間攪拌して反応を終了させた。得られた含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンの濃度は45重量%、pHは2.5であったが、5%苛性ソーダ水溶液でpH調整した後濃度調整も行ない、濃度20重量%、pHは5.5に調整した。

【0026】製造例2、3

*

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
AE800(mol%)	25	25	25	25
n-BMA	65	25	65	65
2-EHMA	—	40	—	—
2-HEMA	9	9	9	9
MAA	1	1	—	1
AA	—	—	1	—
超音波照射	○	○	○	
高圧ホモナイザー				○

【0028】AE800 : β -（パーフルオロオクチル）エチルアクリレート

n-BMA : n-ブチルメタクリレート

2-EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

2-HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

MAA : メタクリル酸

AA : アクリル酸

【0029】実施例1

製造例1で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン100重量部に対し、分子量80,000のポリアリルアミンの塩酸塩の5重量%水溶液を10重量部混合して含フッ素アクリル系撥水撥油剤水性組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

【0030】実施例2

製造例2で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン100重量部に対し、分子量10,000のポリアリルアミンの塩酸塩の5重量%水溶液を10重量部混合して含フッ素アクリル系撥水撥油剤水性組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

【0031】実施例3

分子量70,000、濃度30重量%のポリエチレンイ

*製造例1において、単量体組成を表1の通りに代えた以外は、製造例1と同様にして含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。

製造例4

製造例1と同様な手法で表1の単量体組成のブレエマルジョンをマグネットスターラーで攪拌して得た後、高圧ホモナイザー（GAULIN INC. 製MANTON GAOLIN LABORATORY HOMOG ENIZER径式 15M-8TA）を用いて圧力8,000 P. S. I. で1回処理した。この処理によって単量体ブレエマルジョンの平均粒子径は約0.2 μ mとなり、その後は製造例1と同様の操作を行ない、含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを得た。

【0027】

【表1】

30

ミン水溶液100重量部に、濃度35%の塩酸50重量部を加えてカチオン化した後、脱イオン水で濃度5重量%に希釈した。続いて、製造例3で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン100重量部に対し、上記のカチオン化ポリエチレンイミン水溶液8重量部を混合して含フッ素アクリル系撥水撥油剤組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

【0032】実施例4

製造例4で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン100重量部に対し、分子量80,000のポリアリルアミンの塩酸塩の5重量%水溶液を10重量部混合して含フッ素アクリル系撥水撥油剤水性組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

【0033】比較例1

製造例1で得た20重量%濃度の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを脱イオン水で4倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

【0034】比較例2

製造例1で得た20重量%の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョン100重量部に対し、アニオン性ポリアクリルアミド15重量%水溶液を脱イオン水で3倍

に希釈し、8重量部混合して水性組成物を得た後、脱イオン水で4倍に希釈し、繊維の撥水撥油加工を行なった。

【0035】比較例3

製造例1で得た20重量%の含フッ素アクリル系共重合体水性エマルジョンを脱イオン水で希釈せずにそのまま繊維の撥水撥油加工を行なった。

【0036】試験方法

1) 試料の作成

実施例及び比較例で得た撥水撥油剤に綿ブロード布とナイロントフタ布を浸漬させた後、ウェットピックアップが綿で80%、ナイロンで40%になるようマングリで絞り、次いで80℃で15分間乾燥を行ない、150℃で3分間熱処理して試料を作成した。

2) 撥水試験

JIS L-1005のスプレー法により評価した。撥水性Noと状態との関係は表2の通りである。

【0037】

【表2】

撥水性No	状 態
100	表面に付着湿潤がない
90	表面に僅かに付着湿潤を示す
80	表面に部分的湿潤を示す
70	表面に湿潤を示す
50	表面全体に湿潤を示す
0	表裏面が完全に湿潤を示す

【0038】3) 撥油試験

AATCC-118-1966の方法により、表3の溶剤の液滴の浸透状態によって評価した。試験結果は表4の通りであった。

【0039】

【表3】

撥油性No	試 験 溶 液
8	n-ヘプタン
7	n-オクタン
6	n-デカン
5	n-ドデカン
4	n-テトラデカン
3	n-ヘキサデカン
2	n-ヘキサデカン 35部 メジオール 65部 の混合溶液
1	メジオール
0	1に及ばないもの

【0040】4) 風合い試験

繊維の撥水撥油加工前と後について風合いを比較し観察した。

○ : 風合いにほとんど変化がない。

× : 風合いが著しく損なわれる。

試験結果は表4の通りであった。

【0041】

【表4】

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
20%製造例1	100				100	100	100
20%製造例2		100					
20%製造例3			100				
20%製造例4				100			
5%ポリアリル アミン塩酸塩 分子量80,000	10			10			
分子量10,000		10					
5%ポリエチレン イミン塩酸塩 分子量70,000			8				
5%アニオン性 ポリアクリルアミド						8	
処理液濃度 (%)	約 5	約 5	約 5	約 5	約 5	約 5	20
綿ブロード							
撥水性No	100	100	100	100	0	0	90
撥油性No	6	6	6	6	0	0	4
ナイロンタフタ							
撥水性No	100	100	100	100	90	90	100
撥油性No	7	7	7	7	5	5	7
風合い	○	○	○	○	○	○	×

【0042】

安定性が良好で繊維に対する定着性にも優れている。

【発明の効果】本発明は撥水撥油性に優れておりさらに

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/356